

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—172436

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月29日

C 07 C 53/12

8318—4H

発明の数 1

審査請求 未請求

51/56

67/37

69/14

6556—4H

// B 01 J 23/74

6674—4G

27/02

7059—4G

27/10

7059—4G

27/24

7059—4G

31/02

7059—4G ※

(全 5 頁)

⑭ ジメチルエーテルのカルボニル化方法

松戸市小金444—53北小金ハイ
ツA—101

⑮ 特 願 昭58—45915

⑯ 出 願 人 富永博夫

⑰ 出 願 昭58(1983)3月22日

松戸市小金444—53北小金ハイ
ツA—101

特許法第30条第1項適用 昭和57年9月24日

発行社団法人日本化学会の日本化学会第46秋

⑰ 代 理 人 弁理士 古谷馨

季年会「講演予稿集」に発表

最終頁に続く

⑱ 発 明 者 富永博夫

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルのカルボニル化方法

2. 特許請求の範囲

ジメチルエーテルと一酸化炭素とをニッケル触媒およびヨウ素化合物の存在下気相で反応させることを特徴とするジメチルエーテルのカルボニル化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジメチルエーテルのカルボニル化方法に関し、詳しくはジメチルエーテルおよび一酸化炭素を原料とする無水酢酸および酢酸メチルの合成方法に関する。

無水酢酸は酢酸を熱分解してえられるケテンと酢酸とを反応させる方法(ケテン法)あるいはアセトアルデヒドを酢酸コバルトなどの触媒の存在下で酸素により酸化する方法(アセトアルデヒド酸化法)などにより合成されており、いずれも殆どが石油を出発原料とし工業化されている。又最近ではこれらの酢酸あるいはアセ

トアルデヒドを原料とする方法から、石炭等を出発原料としてえられる合成ガスを原料とする方法へと転換する試みが数多く研究されており、石油系からの原料転換が図られている。

無水酢酸の合成原料としてジメチルエーテルと一酸化炭素とを反応させてカルボニル化反応により無水酢酸を製造する方法については、古くはコバルト、ニッケル、クロムなどの卑金属触媒を使用して行い方法などがあるが、これらは高い反応圧力を必要とし、それにもかかわらず反応速度が小さいため、反応の完結に長時間を要することから工業化されるまでには至っていない。

その他白金、パラジウムなどの貴金属触媒を使用して低い圧力でカルボニル化反応を行う方法も提案されているが、いずれも触媒が高価であること、反応生成物への選択性が悪いこと、又装置材料の腐食の問題などがあり、現在のところ研究段階に留まっている。

この種の方法はいずれも周期律表Ⅷ族貴金属

を中心とした触媒とハロゲン系を中心とする反応促進剤とを使用してエステル類又はエーテル類のカルボニル化を行なうことによるカルボン酸無水物の製造方法であり、主として反応速度の向上を図る例が多く見られる。

例えば特開昭51-115403号公報記載の方法では触媒としてロジウム、イリジウム、助触媒として周期律表第Ⅷ族金属化合物と3価の有機窒素化合物あるいは有機リン化合物との複合助触媒効果を利用し、又、反応促進剤としてハロゲン化メチルを使用して、酢酸メチルあるいはジメチルエーテルを原料とし一酸化炭素によるカルボニル化反応を反応温度125～225℃の比較的低温で反応圧力2～30kg/cm²で行なっている。

しかしながらこれはいずれもジメチルエーテルおよび一酸化炭素を例えば酢酸溶液中に吹込むといった液相法が主体であり気相法についてはとくには見当らない。

その他カルボニル化によるカルボン酸無水物

いメタノールを合成する際に副生成物として得られる。このようにジメチルエーテルはメタノールを原料として比較的簡単にえられることから、ジメチルエーテルを原料として無水酢酸をうることは、原料転換の面から見ても大きなメリットがある。又将来的にはメタノールあるいは合成ガスから直接無水酢酸を得る方法の実用化が期待される。

これに関して最近メタノールと一酸化炭素の液相カルボニル化による酢酸の合成で使用されているロジウム錯体を主成分とする触媒を用いての触媒あるいは合成方法に関する特許が数多く出されているが、これらはいずれもカルボン酸無水物の製造については言及していない。又大部分が液相カルボニル化反応についてであり、気相法については殆ど記載されていない。

また酢酸メチルは、カルボニル化することにより無水酢酸が得られ、ホモログーションにより酢酸エチルが得られ、合成ガスと反応させることにより酢酸ビニルの中間体であるエチリデ

の合成については多くの特許が出されているが、いずれも液相法で反応速度は非常に遅くしたがって反応収率(反応率)もあまり高くない。又附随して反応の選択性も悪い。また液相法で実施する場合、反応促進剤として添加するハロゲン化メチルによる装置材料の腐蝕が激しいため、一般のステンレス鋼は使用できず、高級材料であるハステロイあるいはチタンなどを使用する必要があるため経済的に不利である。

以上述べた様に現在のところ無水酢酸の合成は石油系を原料とする方法が主流であるが、ジメチルエーテルより合成する方法においては、例えば石炭を原料とする合成ガスよりジメチルエーテルを経由して無水酢酸を得ることができ、すなわちジメチルエーテルは通常メタノールと硫酸とを反応させている方法およびメタノールを例えば酸化アルミニウム又はリン酸アルミニウムなどの酸性塩触媒上を通して脱水反応させる方法により製造される。その他例えば一酸化炭素と水素より、クロム-亜鉛系触媒を用

ンジアセテートが得られるので、工業用原料として重要である。ジメチルエーテルから酢酸メチルを製造する方法としてはパラジウムあるいはロジウムのような貴金属元素を使用し液相で反応を行き方法は知られている(特開昭56-152435号、特開昭57-32248号)が気相でニッケル触媒を使用する方法は知られていない。

そこで本発明者らはジメチルエーテルの一酸化炭素によるカルボニル化方法について種々検討した結果、本発明方法を見出した。

すなわち本発明は活性炭等の担体にニッケルを担持した触媒を使用し、ヨウ素化合物の存在下、ジメチルエーテルおよび一酸化炭素を気相にて反応させることを特徴とするものである。従来提案されているニッケルなどを用いる方法は何れも液相で実施されるものであり、そのため反応促進剤として加えられるハロゲン化メチルが液相で使用する場合極めて強い腐蝕性があるため反応装置にハステロイ等の高級材料を使用

する必要があり、装置上大きな問題があつた。

本発明者らは活性炭等に担持したニッケルがジメチルエーテルの気相カルボニル化反応において極めて優れた反応性および選択性を有することを見出し、本発明を提案するに至つた。

以下本発明について更に具体的に説明する。

触媒の担体に担持させるニッケルとしては、各種ニッケルの化合物が使用できる。すなわち金属ニッケル、水酸化物、無機塩類、有機塩類あるいは有機無機の錯化合物などのニッケル化合物が使用できるが、工業的な観点からは、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル或は酢酸ニッケル等が好ましい。その担持量については担体に対し重量比で0.1～50wt%の範囲で効果が期待できるが、好ましくは0.5～10wt%の範囲がよい。

ニッケルの担体への代表的担持方法としては、上記ニッケル塩の水溶液、又は水に不溶のニッケル塩については塩酸、あるいは硫酸などの酸に溶解させるか、あるいは有機溶媒などへ溶解

範囲がよい。

反応方式としては固定床、流動床あるいは噴流床のいずれでも実施できるが、本反応が比較的高い発熱反応であるため、工業的実用の見地からは固定床に比較して流動床又は噴流床で行なつた方がより熱の除去も容易であり、又副生成物であるメタン、二酸化炭素などが固定床の場合に比較して少くなる傾向があつて好都合である。

流動床又は噴流床で行なう場合等に担体として活性炭粒子を使用し、これにニッケルを担持せしめたものは、担持ニッケル量として重量比0.5～20%、好ましくは2.0～10%の範囲で、一般の粒子径範囲10～100 μ 、平均粒子径50～80 μ 程度のものが利用できる。

活性炭粒子は一般に炭比重0.48g/cc程度であるので流動床や噴流床には好適である。流動床としては流動床の一部に噴流床を有するものも含み、各種組合せで多段に構成されていてもよい。また各段中に適当な分散板、多孔板、バツ

させたものを担体に含ませ乾燥するか、あるいは更に空気などで酸化処理又は、水素、メタノール、ホルマリン、ヒドラジンなどで還元処理する方法が一般的である。

反応促進剤として添加するハロゲン化合物としては無機あるいは有機のハロゲン化合物が使用できるが、その中でもヨウ素化合物が好ましい。ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム等のアルカリ金属化合物、ヨウ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属化合物などもあるが、これらは蒸気圧が低いため通常実用的ではない。好ましい例としてはヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化フェニル等のヨウ化アルキル、ヨウ化アリール、ヨウ化アセチル、ヨウ化アシル等のヨウ化物があるが、工業的に使用するにはヨウ化メチル、ヨウ化エチルが最も好ましく、その使用量としては原料のジメチルエーテルとの比率においてヨウ素化合物中のヨウ素/(ヨウ素化合物中のヨウ素+ジメチルエーテル)のモル比として0.005～1.0、好ましくは0.05～0.5の

フル板、整流板、整流筒、その他サイクロンなどを適宜設けて工程を効率化させ得ることは勿論である。

本触媒を使用し、ジメチルエーテルのカルボニル化反応を行なう場合の反応温度は100～350℃、好ましくは150～300℃、特に好ましくは200～280℃位がよく、これ以下では反応率が悪くなり、又、これ以上では副反応生成物が急激に増大する。

又、反応圧力については常圧～550気圧、好ましくは10～250気圧の範囲がよい。圧力については高くなる程無水酢酸および酢酸メチルの収率はよくなるが、同時に酢酸の収率も増加する傾向にあり工業的には10～50気圧の範囲が最適である。

一方、主原料の一つである一酸化炭素の量はジメチルエーテルに対しては一酸化炭素/ジメチルエーテルのモル比1.0～2.0、好ましくは2.0～10.0の範囲がよい。特に一酸化炭素は過剰に加えること、及び未反応物として反応器

より出る一酸化炭素はリサイクルして反応系にもどして再使用することが、反応選択性の面からあるいは反応熱の除去などの面から好ましい結果を与える。

又、無水酢酸の収率をあげるためには、本発明においては反応温度を高温側にするよりも反応圧力を高くする方が効果的である。

一方、反応接触時間については、長くする程無水酢酸の収率は増大するが同時にメタン、二酸化炭素などの副反応物の量も増大するためこれらの分離等も勘案すると触媒単位量(gr-cat)あたりの反応ガス量(ガスフィード量)として500~20,000 N-ml/gr-cat·hr. 好ましくは1,000~10,000 N-ml/gr-cat·hr. の範囲がよい。この範囲ではとくに粒状活性炭を使用して流動床で行なった場合良好なる流動状態が得られ、反応生成物面からもすぐれた結果がえられる。なお、ガスフィード量と空筒速度(W/F)(gr-cat·hr/mol)は次式の関係にある。

$$(\text{ガスフィード量}) \times (W/F) = 22400(N\text{-ml/mol})$$

として得られるが、無水酢酸の収率を上げるためには、酢酸メチルを反応系にリサイクルしても良い。以下に本発明を実施例により説明するがこれによつて本発明が限定されるものではない。

実施例 1

市販の活性炭(武田薬品工業株式会社製、商品名白鷺C)を粉砕して20~40メッシュのもののみをとりだし、その100grを金属ニッケル10grを含む酢酸ニッケル水溶液に加え混和、蒸発乾固後120℃で2時間乾燥を行なった。その後、窒素気流中420℃、2時間、さらに水素気流中420℃で2時間の還元処理を行なつて触媒を得た。

この触媒を加圧固定床流通式反応器に充填し、これにジメチルエーテルおよびヨウ化メチルの混合液を蒸発器により気化したのち一酸化炭素と混合して反応器上部より送入し加圧下で気相カルボニル化反応を行なつた。反応条件および反応成績はつぎのとおりであつた。

また上記でいう触媒重量は担体も含む。

本発明の原料の一つとして使用する一酸化炭素には、とくに不純物として水素が混入する場合が多いが、本発明の触媒では、この水素の反応への影響はあまりなく水素が数多入つたものをそのまま原料として利用できる点に利点があり、水素が存在しても触媒の活性低下は起らない。

担体としては、活性炭、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシア、けいそう土など、又は更にこれらの2種以上の組合せが使用できるが、この中では特に活性炭が好ましい。

活性炭はその種類により反応収率、反応選択性に大きな差があることが認められており、市販の木炭、ヤシガラ炭、あるいは石油ピッチ系、石炭系のものが好適であるが、グラフアイト、カーボンブラック等のものは一般にあまりよい結果がえられないことが判つた。本発明の方法においては、酢酸、酢酸メチル、無水酢酸が主

| 実験条件 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|
| 反応温度(℃) | 200 | 250 | 300 |
| 反応圧力(atm) | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 原料装入モル比 | | | |
| ヨウ化メチル ジメチルエーテル (mol%) | 8.3 | 8.3 | 8.3 |
| 一酸化炭素 ジメチルエーテル+ヨウ化メチル (mol/mol) | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 空筒速度(gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 |

反応成績

反応生成物収率(mol%)

| | | | |
|--------------------|-------|------|------|
| 酢酸メチル | 4.5 | 17.4 | 14.8 |
| 酢酸 | 0.5 | 2.0 | 7.5 |
| 無水酢酸 | trace | 0.9 | 0.2 |
| メタン | trace | 0.2 | 2.9 |
| 二酸化炭素 | trace | 0.4 | 3.0 |
| ジメチルエーテル 反応率(%) | 4.71 | 18.7 | 21.9 |

実施例 2

実施例 1 と同様の方法で調整した触媒を用い

加圧固定床流通式反応器にこれを充填し、気相カルボニル化反応を行なつた。反応条件および結果をまとめて次表に示す。

| 実験条件 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------|-------|-------|------|------|
| 反応温度(℃) | 250 | 250 | 250 | 250 |
| 反応圧力(atm) | 1 | 11 | 15 | 41 |
| 原料投入モル比 | | | | |
| ヨウ化メチル ジメチルエーテル(mol%) | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 12.0 |
| 一酸化炭素 ジメチルエーテル(mol/mol) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 4.2 |
| 空筒速度(gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 反応成績 | | | | |
| 反応生成物収率(mol%) | | | | |
| 酢酸メチル | 4.1 | 17.6 | 19.4 | 40.8 |
| 酢酸 | 0.8 | 2.1 | 3.5 | 7.5 |
| 無水酢酸 | trace | 0.8 | 2.4 | 5.4 |
| メタン | trace | trace | 0.2 | 0.6 |
| 二酸化炭素 | trace | trace | 0.3 | 0.8 |
| ジメチルエーテル反応率(%) | 4.6 | 19.5 | 24.0 | 50.9 |

実施例 4

実施例 2 に使用したのと同じ触媒を用い、これを加圧固定床流通式反応器に充填し、気相カルボニル化反応を行なつた。反応条件及び反応結果を以下に示す。

| 実験条件 | 1 | 2 | 3 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| 反応温度(℃) | 250 | 250 | 250 |
| 反応圧力(atm) | 11 | 11 | 11 |
| 原料投入モル比 | | | |
| ヨウ化メチル ジメチルエーテル(mol/mol) | 0.04 | 0.08 | 0.175 |
| 一酸化炭素 ジメチルエーテル(mol/mol) | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 空筒速度(gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 |
| 反応成績 | | | |
| 反応生成物収率(mol%) | | | |
| 酢酸メチル | 11.5 | 17.0 | 28.2 |
| 酢酸 | 1.5 | 2.0 | 2.3 |
| 無水酢酸 | trace | 0.8 | 0.2 |
| メタン | trace | trace | 0.7 |
| 二酸化炭素 | trace | trace | 0.8 |
| ジメチルエーテル反応率(%) | 12.0 | 18.9 | 50.5 |

実施例 3

実施例 2 に使用したのと同じ触媒を用い、これを加圧固定床流通式反応器に充填し、気相カルボニル化反応を行なつた。反応条件及び反応結果を次表に示す。

| 実験条件 | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| 反応温度(℃) | 250 | 250 | 250 |
| 反応圧力(atm) | 11 | 11 | 11 |
| ヨウ化メチル分圧(atm) | 0.025 | 0.025 | 0.025 |
| 原料投入モル比 | | | |
| 一酸化炭素 ジメチルエーテル(mol/mol) | 1.0 | 2.5 | 4.2 |
| 空筒速度(gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 |
| 反応成績 | | | |
| 反応生成物収率(mol%) | | | |
| 酢酸メチル | 11.2 | 17.7 | 27.3 |
| 酢酸 | 1.1 | 2.0 | 3.8 |
| 無水酢酸 | trace | 0.7 | 0.4 |
| メタン | trace | trace | 2.4 |
| 二酸化炭素 | trace | trace | 2.6 |
| ジメチルエーテル反応率(%) | 11.8 | 19.4 | 32.3 |

第 1 頁の続き

⑨Int. Cl.³

// B 01 J 31/04

識別記号

庁内整理番号

7059-4G

⑩発明者 藤元薫

東京都品川区南大井 6-18 大森
駅前住宅 1-1031

⑪発明者 鹿田勉

東京都足立区東綾瀬 3-5-4
徳吉マンション 305

⑫出願人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5
番 2 号

⑬出願人 東洋エンジニアリング株式会社

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2
番 5 号

PATENT BUREAU OF JAPAN
OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS

Japanese Kokai Patent No.: Sho 59-172436

Disclosure Date: September 29, 1984

Number of Claims: 1

Request for Examination: Not Requested

(Total of 5 pages)

| <u>International Class³.</u> | <u>Intrabureau No.</u> |
|---|------------------------|
| C 07 C 53/12 | 8318-4H |
| 51/56 | |
| 67/37 | |
| 69/14 | 6556-4H |
| //B 01 J 23/74 | 6674-4G |
| 27/02 | 7059-4G |
| 27/10 | 7059-4G |
| 27/24 | 7059-4G |
| 31/02 | 7059-4G |
| //B 01 J 31/04 | 7049-4G |

Carbonylation Process for Dimethyl Ether

Application No.: Sho 58-45915

Application Date: March 22, 1983

Published in the "Collected Abstracts" of the 46th Autumn Meeting of the Japan Chemical Society of September 24, 1982 in accordance with section 30, paragraph 1 of the Patent Law.

Inventors: Hiroo Tominaga
Kitakogane Heights A-101
444-53 Kogane, Matsudo-shi

Shigeru Fujimoto
Omori Ekimae Shutaku 1-1031
6-18 Minami-oi, Shinagawa-ku, Tokyo-to

Tsutomu Shikada
Tokuyoshi Mansion 305
3-5-4 Higashi-ayase
Adachi-ku, Tokyo-to

Applicants: Hiroo Tominaga
Kitakogane Heights A-101
444-53 Kogane, Matsudo-shi

Mitsubishi Kasei Kogyo Co., Ltd.
5-2, 2-chome Marunouchi
Chiyoda-ku, Tokyo-to

Toyo Engineering Co., Ltd.
2-5, 3-chome Kasumigaseki
Chiyoda-ku, Tokyo-to

Agent: Hajime Furutani, patent attorney

Translated from Japanese by:
Michael J. Sidor & Co., Inc.
527 S. Mitchell Ave.
Arlington Heights, IL 60005
(847) 259-7697
File No.: MS4077

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Carbonylation process for dimethyl ether

2. Claim

A carbonylation process for dimethyl ether wherein dimethyl ether and carbon monoxide are reacted in the gas phase in the presence of a nickel catalyst and iodine compound.

3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to a carbonylation process for dimethyl ether. More specifically, it relates to a method of synthesizing acetic anhydride and methyl acetate using dimethyl ether and carbon monoxide as the raw materials.

Acetic anhydride is synthesized by a method of reacting ketene, obtained by pyrolysis of acetic acid, with acetic acid (ketene method) or a method of oxidizing acetaldehyde by oxygen in the presence of a catalyst such as cobalt acetate (acetaldehyde oxidation method). Both have been put to industrial use using mostly petroleum as the starting raw material [sic]. A switch to petroleum-based raw materials is envisioned with a large amount of research devoted recently to attempts to switch from these methods that use acetic acid or acetaldehyde as the raw material to methods that use syngas obtained using coal, etc. as the starting raw material.

Old methods of producing acetic anhydride by carbonylation by reacting dimethyl ether and carbon monoxide as the raw materials for acetic anhydride synthesis were conducted using base metal catalysts of cobalt, nickel, chromium, etc. However, these methods require a high reaction temperature and, even then, the reaction rate is low. The resultant length of time needed to complete the reaction hindered industrial application.

Methods of conducting carbonylation under a lower pressure by using a noble metal catalyst such as platinum or palladium have also been proposed. However, all of these catalysts are expensive, the selectivity for the reaction product is poor, and corrosion of the equipment is a problem. Consequently, these attempts remain today at the research stage.

These types of methods are all processes for the production of carboxylic anhydride by carbonylation of esters or ethers using a catalyst, particularly a periodic table group VIII noble metal catalyst, and a reaction accelerator, particularly a halogen-based one. Examples appear to focus on improving the reaction rate.

For example, the technique described in Japanese Kokai Patent No. Sho 51-115403 conducts the carbonylation reaction by carbon monoxide using methyl acetate or dimethyl ether as the raw material at a reaction pressure of 2-30 kg/cm²G and a relatively low reaction temperature of 125-225°C by utilizing the compound cocatalyst effect with rhodium or iridium as the catalyst, a group VIb metal compound and tertiary organic nitrogen compound or organic phosphorus compound as the cocatalyst, or using methyl halide as a reaction accelerator.

However, all of these techniques are liquid-phase techniques in which dimethyl ether and carbon monoxide are blown, for example, into acetic acid solution. No gas-phase techniques are to be found.

Many patents have also been created regarding the synthesis of carboxylic anhydride by carbonylation. Nonetheless, all are liquid-phase techniques, have an extremely slow reaction rate, and also not a very high reaction yield (reaction index). The selectivity of the reaction is also poor. The methyl halide added as a reaction accelerator when the reaction is performed in the liquid phase also causes severe corrosion of the equipment. Therefore, ordinary stainless steel cannot be used, but high-grade materials such as Hastelloy or titanium must be used. This is not economically advantageous.

As was mentioned above, the major trend today in acetic anhydride synthesis is processes that employ petroleum-based raw materials. Methods of synthesis from dimethyl ether can obtain acetic anhydride via dimethyl ether from syngas that uses coal as the raw material. Specifically, dimethyl ether is produced by reacting ordinary methanol and sulfuric acid or by dehydration by passing methanol over an acidic salt catalyst such as aluminum oxide or aluminum phosphate. It is also obtained as a byproduct when synthesizing methanol from carbon monoxide and hydrogen using a chromium-zinc-based catalyst. Since dimethyl ether is thus obtained relatively easily using methanol as the raw material, production of acetic anhydride using dimethyl ether as a raw material has a significant advantage from the standpoint of raw material conversion. Methods of

obtaining acetic anhydride directly from methanol or syngas are also expected to be put to practical use in the future.

In relationship to this, many patents have appeared concerning catalysts or synthesis processes using a catalyst composed primarily of rhodium complex to be employed in the synthesis of acetic acid by liquid-phase carbonylation of methanol and carbon monoxide. However, none of these say anything about the manufacture of carboxylic anhydride. The majority also involve liquid-phase carbonylation and almost none say anything about gas-phase techniques.

Methyl acetate gives acetic anhydride by carbonylation. Ethyl acetate is then obtained by homologation. Ethylidene diacetate, an intermediate of vinyl acetate, is then obtained by reaction with syngas and is important as an industrial raw material. Methods of conducting the reaction in the liquid phase using a noble metal element such as palladium or rhodium are known as methods of manufacturing methyl acetate from dimethyl ether (Kokai Patents Nos. Sho 56-152435 and Sho 57-32248). However, no techniques that use a nickel catalyst in the gas phase are known.

The present inventors discovered the process of the present invention as a result of studying carbonylation of dimethyl ether by carbon monoxide.

Specifically, the present invention is characterized by reacting dimethyl ether and carbon monoxide in the gas phase in the presence of an iodine compound using as the catalyst nickel supported by a carrier such as activated charcoal. All of the methods proposed in the past using nickel were performed in the liquid phase. When methyl halide was consequently added as a reaction accelerator to be used in the liquid phase, strong corrosiveness resulted, leading to the necessity of using high-grade materials such as Hastelloy for the reaction equipment. This posed a major problem in terms of equipment.

The present inventors attained the present invention by discovering that nickel supported by activated charcoal, etc. has extremely good reactivity and selectivity in the gas-phase carbonylation of dimethyl ether.

The present invention will be explained more concretely below.

Various types of nickel compounds can be used as the nickel to be supported by the catalyst support. Specifically, metallic nickel and nickel compounds such as hydroxide, inorganic salts, organic salts, and organic-inorganic complex compounds can be used. However, nickel chloride, nickel nitrate, nickel sulfate, and nickel acetate are preferred from the industrial viewpoint. An effect can be expected when the amount supported ranges from 0.1 to 50% by weight ratio with the support. A range of 0.5-10% by weight is preferred.

Common methods of supporting the nickel on the support include immersing the support in an aqueous solution of the aforementioned nickel salts, dissolving water-insoluble nickel salts in acids such as hydrochloride acid or sulfuric acid, or dissolving them in an organic solvent, then drying, possibly including further oxidation treatment by air or reduction treatment by hydrogen, methanol, formalin, hydrazine, etc.

Organic or inorganic halogen compounds can be used as the halogen compound added as a reaction accelerator. Iodine compounds are preferred. Although alkali metal compounds such as potassium iodide and sodium iodide and alkaline earth metal compounds such as magnesium iodide are also possible, they are not usually practical due to their low vapor pressure. Preferred examples include iodides such as alkyl iodides, aryl iodides, acetyl iodides, and acyl iodides such as methyl iodide, ethyl iodide, and phenyl iodide. Methyl iodide and ethyl iodide are most preferred for industrial use. The amount used is 0.005-1.0, preferably 0.05-0.5, as the molar ratio of iodine in the iodine compound/(iodine in iodine compound + dimethyl ether) in ratio with the raw material dimethyl ether.

The reaction can be implemented by any of a fixed bed, fluidized bed, or spouted bed. However, since the reaction is a relatively highly exothermal one, using a fluidized bed or spouted bed makes it easier from the standpoint of industrial application to remove the heat than does a fixed bed. There also tend to be fewer byproducts such as methane and carbon dioxide than by a fixed bed.

When a fluidized bed or spouted bed is used, in particular when using activated charcoal particles as the support and supporting nickel on them, the amount of nickel supported is 0.5-20% by weight, preferably 2.0-10% by weight, as a weight ratio. The particle diameter is generally 10-100 μm and the average particle diameter 50-80 μm .

Since activated charcoal particles usually have a bulk specific gravity of about 0.4 g/mL, they are suited to a fluidized bed or spouted bed. Fluidized beds may also be constructed in multiple stages with various combinations that incorporate spouted beds into some of the fluidized beds. Of course, the process can be made more efficient by appropriate provision of suitable diffusion plates, porous plates, baffle plates, flow-regulating plates, flow-regulating pipes, and cyclones in each stage.

The reaction temperature when carbonylating dimethyl ether using this catalyst is 100-350°C, preferably 150-300°C, especially 200-280°C. The reaction index deteriorates below that level. Reaction byproducts increase suddenly above it.

The reaction pressure should be from normal pressure to 350 atm, preferably 10-250 atm. Although the yield of acetic anhydride and methyl acetate increases with the reaction pressure, the yield of acetic acid also tends to increase simultaneously. A range of 10-50 atm is optimum for industrial implementation.

On the other hand, the amount of carbon monoxide that serves as one of the principal raw materials should be 1.0-2.0, preferably 2.0-10.0 [sic], by molar ratio of carbon monoxide/dimethyl ether versus the dimethyl ether. Excess carbon monoxide added and carbon monoxide that exits the reactor unreacted can be recycled to the reaction system and reused. This can have a desirable effect from the standpoint of reaction selectivity and removal of the heat of reaction.

It is more effective in the present invention to raise the reaction pressure than to raise the reaction temperature to increase the yield of acetic anhydride.

On the other hand, although the yield of acetic anhydride increases as the reaction contact time lengthens, byproducts such as methane and carbon dioxide also increase simultaneously. Considering also the degradation, etc. of these, the amount of reaction gas (gas feed) per unit catalyst weight (gr-cat) is 500-20,000 N-mL/gr-cat hr, preferably 1000-10,000 N-mL/gr-cat hr. A good fluidized state is obtained and excellent results achieved from the standpoint of the reaction product within this range, particularly when the reaction is conducted in a fluidized bed using particulate activated charcoal. The gas feed and empty pipe velocity (W/F) (gr-cat·hr/mol) have a relationship shown by the following formula.

$$(\text{Gas feed}) \times (W/F) = 22,400 \text{ (N-mL/mol)}$$

The aforementioned catalyst weight also includes the support.

The carbon monoxide used as one of the raw materials in the present invention often contains hydrogen in particular as an impurity. This hydrogen has little effect on the reaction when using the catalyst of the present invention and carbon monoxide with several percent hydrogen can be used as is as a raw material. Even the presence of hydrogen will not lower the activity of the catalyst.

Activated charcoal, silica, alumina, silica-alumina, zeolite, titania, magnesia, diatomaceous earth, etc., and combinations of two or more types thereof can be used as the support. Activated charcoal is especially preferred.

The reaction yield and selectivity have been found to differ greatly depending on the type of activated charcoal. Commercial wood charcoal, coconut husk charcoal, petroleum pitch-based charcoal, and coal-based charcoal are suitable. However, forms such as graphite and carbon black were judged generally not to give good results. Primarily acetic acid, methyl acetate, and acetic anhydride are obtained in the process of the present invention. Methyl acetate may be recycled to the reaction system to raise the yield of acetic anhydride. The present invention is explained below through practical examples. However, these do not limit the invention.

Practical example 1

Using only the 20-40 mesh particles obtained by pulverizing commercial activated charcoal (made by Takeda Chemical Industry, tradename [Illegible] C), 100 g was added to a nickel acetate aqueous solution that contained 10 g of metallic nickel. After mixing and evaporating until dry, the catalyst was dried for 20 hours at 120°C. The catalyst was obtained subsequently by reduction treatment for 2 hours at 420°C in a nitrogen stream and for another 2 hours at 420°C in a hydrogen stream.

This catalyst was packed into a pressurized fixed bed flow-through type reactor. A mixed solution of dimethyl ether and methyl iodide was vaporized by evaporator, then mixed with carbon monoxide, and introduced from the top of the reactor to conduct gas-phase carbonylation under increased pressure. The reaction conditions and results appear below.

| Experiment No. | 1 | 2 | 3 |
|--|-------|------|------|
| Reaction conditions | | | |
| Reaction temperature (°C) | 200 | 250 | 300 |
| Reaction pressure (atm) | 11 | 11 | 11 |
| Input raw material molar ratio | | | |
| <u>Methyl iodide</u> Dimethyl ether (mol%) | 8.3 | 8.3 | 8.3 |
| <u>Carbon monoxide</u> Dimethyl ether + Methyl iodide (mol/mol) | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| Empty pipe velocity (gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 |
| Reaction results | | | |
| Product yield (mol%) | | | |
| Methyl acetate | 4.5 | 17.4 | 14.8 |
| Acetic acid | 0.3 | 2.0 | 7.5 |
| Acetic anhydride | trace | 0.9 | 0.2 |
| Methane | trace | 0.2 | 2.9 |
| Carbon dioxide | trace | 0.4 | 3.0 |
| Dimethyl ether reaction index (%) | 4.71 | 18.7 | 21.9 |

Practical example 2

A catalyst prepared by the same method as in practical example 1 was packed into a pressurized fixed bed flow-through reactor and gas-phase carbonylation performed. The reaction conditions and results are summarized below.

| Experiment No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------|-------|------|------|
| Reaction conditions | | | | |
| Reaction temperature (°C) | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Reaction pressure (atm) | 1 | 11 | 15 | 41 |
| Input raw material molar ratio | | | | |
| $\frac{\text{Methyl iodide}}{\text{Dimethyl ether}}$ (mol%) | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 12.0 |
| $\frac{\text{Carbon monoxide}}{\text{Dimethyl ether + Methyl iodide}}$ (mol/mol) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 4.2 |
| Empty pipe velocity (gr-cat·hr/mol) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Reaction results | | | | |
| Product yield (mol%) | | | | |
| Methyl acetate | 4.1 | 17.6 | 19.4 | 40.8 |
| Acetic acid | 0.8 | 2.1 | 3.5 | 7.5 |
| Acetic anhydride | trace | 0.8 | 2.4 | 5.4 |
| Methane | trace | trace | 0.2 | 0.6 |
| Carbon dioxide | trace | trace | 0.3 | 0.8 |
| Dimethyl ether reaction index (%) | 4.6 | 19.5 | 24.0 | 50.9 |

Practical example 3

The same catalyst as was used in practical example 2 was packed into a pressurized fixed bed flow-through reactor and gas-phase carbonylation performed. The reaction conditions and results appear below.

| Experiment No. | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Reaction conditions | | | |
| Reaction temperature (°C) | 250 | 250 | 250 |
| Reaction pressure (atm) | 11 | 11 | 11 |
| Methyl iodide partial pressure (atm) | 0.025 | 0.025 | 0.025 |
| Input raw material molar ratio | | | |
| Carbon monoxide | | | |
| Dimethyl ether (mol/mol) | 1.0 | 2.3 | 4.2 |
| Empty pipe velocity (gr-cat-hr/mol) | 10 | 10 | 10 |
| Reaction results | | | |
| Product yield (mol%) | | | |
| Methyl acetate | 11.2 | 17.7 | 27.3 |
| Acetic acid | 1.1 | 2.0 | 3.8 |
| Acetic anhydride | trace | 0.7 | 0.4 |
| Methane | trace | trace | 2.4 |
| Carbon dioxide | trace | trace | 2.6 |
| Dimethyl ether reaction index (%) | 11.8 | 19.4 | 32.3 |

Practical example 4

The same catalyst as was used in practical example 2 was packed into a pressurized fixed bed flow-through reactor and gas-phase carbonylation performed. The reaction conditions and results were as follows.

| Experiment No. | 1 | 2 | 3 |
|--|-------|-------|-------|
| Reaction conditions | | | |
| Reaction temperature (°C) | 250 | 250 | 250 |
| Reaction pressure (atm) | 11 | 11 | 11 |
| Input raw material molar ratio | | | |
| $\frac{\text{Methyl iodide}}{\text{Dimethyl ether}}$ (mol/mol) | 0.04 | 0.08 | 0.175 |
| $\frac{\text{Carbon monoxide}}{\text{Dimethyl ether}}$ (mol/mol) | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Empty pipe velocity (gr-cat-hr/mol) | 10 | 10 | 11 |
| Reaction results | | | |
| Product yield (mol%) | | | |
| Methyl acetate | 11.3 | 17.0 | 28.2 |
| Acetic acid | 1.3 | 2.0 | 2.3 |
| Acetic anhydride | trace | 0.8 | 0.2 |
| Methane | trace | trace | 0.7 |
| Carbon dioxide | trace | trace | 0.8 |
| Dimethyl ether reaction index (%) | 12.0 | 18.9 | 30.3 |